日本水産學會誌

第十七卷　第五號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 17, No. 5, 1951

目　次

CONTENTS

昭和二十六年

日　本　水　産　學　會

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

底土に含まれる硫化物の少量定量法 *

富山哲夫・神崎嘉瑞夫
（九州大学農学部・水産化学教室）

A Semi-micro Method for Determination of Sulfide Contained in Muddy Deposits

TETUO TOMIYAMA and KAZUO KANZAKI

A semi-micro method and an appropriate apparatus suitable for the method (Fig. 1) have been described.

It has been observed that the distillation of hydrogen sulfide by using the present apparatus takes only five minutes (Table 2). The distillate shall be absorbed by zinc acetate instead of iodine solution because of the fact that a highly diluted iodine solution is liable to change its concentration due to evaporation especially when mixed with a warm distillate (Table 1). A comparison between the carbon dioxide-aeration method and the present one has been made on a sulfide solution with a fairly good agreement in average (Table 3 and 4).

I. 緒　　言

河川，湖沼及び海湾の底土は餒泥と腐泥とに大別される。餒泥は多少通気状態の下に於ける沈澱物であつて一般に灰色であるのに対し，腐泥は有機物を細菌が無酸素状態で分解する時に形成されたもので，硫化鉄の存在のために黒色を呈する。多くの場合，腐泥中には遊離硫化水素が多少存在するので，餒泥と異つて酸素呼吸をする大形の底棲生物の棲息は全く許されない。

硫化物及び硫化水素の毒性については，富山・山川[1]は鯉に対する毒性を，土屋氏[2]はミジンコに対する毒性を試験し，pH 7 以下では 0.5～1 mg./l. にて約 24 時間に斃死することを明かにした。それ故に底土の硫化物及び硫水水素量を知ることは，その場所の汚濱状態或は汚濱の歴史を推知する上に有益な資料となり，水産物の生産力を知る上にも緊要な指標と考えられる。既往の文献をみると，次のような多数の研究によつて底土中の硫化物含量の重要性が理解される。例えば陸水学方面では，宮地氏[3]は底土中に硫化物を含む湖沼には底棲動物が少いことを明かにし，吉村氏[4]は水月湖の硫化水素量は硫酸塩の減少によつて説明されると報告し，また吉村・和田両氏[5]は浜名湖の堆積物の硫化物含量と深度との関係を吟味している。水産学方面では，三方湖群の水質の悪変による魚類の斃死は，海水流入によつて硫化物が新成したためであると推定した川名氏[6]の研究がある。この推定は三方湖の底土に含まれる硫酸塩還元菌に関する木俣氏[7]の研究，及び硫化物の新成と消失との平衡を論じた岡田氏[8]の研究によ

---

* 水界の生産力を支配する要因に関する研究（第6報）
本研究の一部は昭和16年4月の日本水産学会年会にて発表した。

昭和25年9月7日 受理

り確証された。また清石，富山[9]は浜名湖の牡蠣斃死率が底土の硫化物含量により支配されることを明かにした。更に清水・倉茂両氏[10] は佐鳴湖の魚族斃死は硫化水素によることを示し，清石，稲葉，富山[11] もまた佐鳴湖の生産量は底土の硫化物含量により制約されることを指摘した。清石，富山，小島[12]並に富山，稲葉，小島，佐々木[13] は駿河湾の桜エビ漁場に対する製紙工場廃水の影響，並に宮崎県土々呂湾に於けるベンベルグ工場廃水の影響は，底土中に於ける硫化物の分布によつて明かにしえられないことを報告した。

さて，従来底土の硫化水素及び硫化物の定量法として提唱されている種々の方法を検討してみると，硫化物より生じた硫化水素を駆逐する方法には，炭酸ガスによる方法[14) 15)]，水素による方法[16]，水蒸気蒸溜による方法[5]があり，次に駆逐した硫化水素を定量するには，酸化したのち硫酸バリウムとして秤量する方法[14]，沃度液に直接吸収させてヨードメトリーにより定量する方法[17) 5)]，醋酸亜鉛又は醋酸カドミウムに予め吸収したのちヨードメトリーにより定量する方法 [15) 18)]，醋酸鉛に吸収して比色する方法[19]，等に分類される。之等の方法に於ては，定量に概ね1時間を要するので，多数の試料についての定量には甚しく不適当である。

硫化物を含む底土は酸素に鋭敏であるから，採泥後成るべく早く，出来れば現場近くで分析することが望ましい。従て生産力の調査には，定量法としては精密なものよりも，少量の供試料で簡単に操作できるものが適当している。依て著者等は 0.2〜2g. の底土を供試し，微量化した滴定操作[20] によつて短時間に定量せんと試み，先づ水蒸気蒸溜法と炭酸ガス通気法とを比較したところ，微量水蒸気蒸溜法は充分満足すべきものであることを確かめた。更に溜出した硫化水素の捕集法として，沃度吸収法，金属塩吸水法につき比較吟味した。これらの結果に基いて一少量定量法を定めることができたので，以下報告する次第である。

II. 定 量 方 法

1. 定量に要する試薬

b) 0.1 n チオ硫酸ソーダ：5.0 g. チオ硫酸ソーダ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ を200 cc. 水に溶解し，無水炭酸ソーダ 0.5 g. を加えて保存する。この液の力価を決定するには，0.2 cc. 10%沃化加里に約 5cc. の水と 0.2 cc. 稀硫酸（1:3）とを加えた混合液に，1 cc の標準 0.01 n 重沃度酸加里 KHI_2O_6 を混和し，遊離した沃度を上記のチオ硫酸ソーダ液にて，ミクロビュレットを用いて滴定し，ビュレットの目盛Rを求める。しかる時は実際の定量の時の滴定値 T は 0.01 n の $T \times \frac{1}{R}$ cc. に相当する。

b) 0.01 n 沃度液：10g.の 沃度加里を少量の水に溶解し，之に沃度 1.27g. を溶解して後 100 cc. とし，原液として褐色瓶に保存する。之を使用の際 10 倍に稀釈して約 0.01 n の液をつくる。

c) 10%醋酸亜鉛液：市販品には不溶性不純物を含むので，醋酸酸性の過飽和液より再結したものを用いた方がよい。

d) 稀塩酸（1:1）：黄色に着色した塩酸は使用してはいけない。

e) 0.5 % 澱粉液：局方澱粉 1 g.を煮沸した 1 % サルチール酸 100 cc. に加え，攪拌しつつ 5〜10 分間弱く煮沸して乳白色より半透明に変じた時，水で 200 cc. に稀釈する。

2. 定 量 装 置

硫化水素の蒸溜には，著者の一人（富山）が窒素の定量用に考案し昭和7年以来使用しているアンモニヤ蒸溜装置を使用する。この装置は第1図 A，B，C，D に示す如きもので，之等はいづれも性能に変りはない。A，B は最初に製作したもので，封じ込みが多いので製作にも多少の困難があり破損も

多い。C, D は之等を簡易化したもので，ゴム栓をいためる瓦斯以外のものの蒸溜には支障は全く起らない。之等の装置による蒸溜速度が早いのは，瓦斯発生部 c の外部を水蒸気外套 h としたためであろう。窒素定量の場合と異る点は，硫化水素受器 d に達する冷却管 f の先端を取外しえられるようにしたことで，先端の管の内部に附着した硫化亜鉛が溶解除去され難いためにこのように変改した。

第 1 図

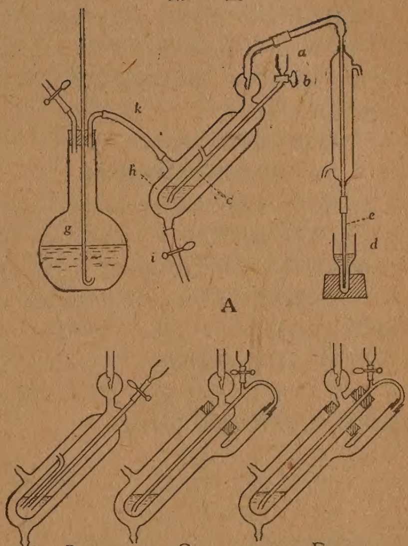


Fig. 1 Showing a Set of Apparatus for Determination of Sulfide (A) and Several Types of Steam-distilling Apparatus (B, C, and D).

3. 定 量 法

採泥器で採取した供試泥は，適当の大さの硝子円筒瓶に気泡の入らないように充満する。もし遊離硫化水素を定量しない場合には，100g. の底土に対し 20％苛性ソーダ約 1 cc. の割に加えて遊離硫化水素を固定すべきである。密栓を施してから，なお空気に触れるのを避けるために水を充した容器中に沈めて実験室に運ぶ。

供試泥は硫化物の含量の多少に従い，0.200～2.00g. を秤取し，試料注入部 a に蒸溜水を以て洗い込み，活栓或はピンチコック b を開いて蒸溜管 c に移し，次に 2 cc. の稀塩酸 (1:1) を加え b を閉す。他方，蒸溜受器 d に 5 cc. の 10％醋酸亜鉛液を加え，先端を細くしたガラス管 e をゴム管にて冷却管 f と接続する。次にコック i を開きコック j を閉じて予め沸騰発生させたフラスコ g の水蒸気を h なる蒸気外套に通じる。蒸気が放出口より排出するに及んで，コック i を閉じて水蒸気を c 内に通じ，蒸溜を開始する。蒸溜液が溜出し始めてから約5分後，即ち蒸溜液が約20 cc. となれば，f より e を取外し，蒸溜受器 d と共に滴定操作に移す。蒸溜が終れば，j を開き g と h との中間のゴム管 k をピンチコック或は指にて閉塞する時は，蒸溜残渣は h に逆流する。次に a より適当量の水を入れて，前記同様の操作で h に逆流させることを二回繰り返せば，完全に洗滌ができる。

蒸溜液の受器 d には 1 cc. の 0.01 n 沃度液を混和し，もし速に沃度の色が褪色する場合には，更に 1 cc. を追加する。次に 2cc. の稀塩酸(1:1)を混和し，ミクロビユレットを用いて 0.1 n チオ硫酸ソーダにて滴定し，終点近くに澱粉液を加え，青色の消失するまで滴定する。但し硫化物の多い場合には，沃度によつて酸化生成したコロイド状硫黄のために，沃度澱粉反応の消失の鮮明度がさまたげられる。この場合には概ね青色が褪色した後に，なお過剰のチオ硫酸ソーダ液の一定量を加え，次に 0.1 n沃度液を以て青色の現われる迄滴定する方が終点の判別が容易であるから，この方法で真の滴定値を求めた方がよい。滴定値より乾燥供試泥 1000 g. 中の硫化物を算出するには次式による。

$$(\mathrm{I}-\mathrm{H}) \times \frac{1}{\mathrm{R}} \times 0.1603 \times \frac{1000}{\mathrm{S} \times \mathrm{D}} = \text{Sulfide} - \mathrm{S}\ \%$$

I：盲検値，即ち供試料の代りに蒸溜水約 5 cc. を加え，定量と同様の条件で操作した時のチオ硫酸ソーダによる滴定値（ミクロビユレットの読み)。

H：実験値，溜出液中の硫化亜鉛を酸化して後，過剰に残存する沃度液を 0.1 n チオ硫酸ソーダにて滴定した時のミクロビユレツトの読み。

R：5 cc. の水に 0.2 cc. 10％ KI 及び 0.2 cc. 硫酸（1:3）を加えたものに，1 cc. の 0.01 n KHI_2O_6 を加えて遊離した沃度液を，0.1 n チオ硫酸ソーダにて滴定した時のミクロビユレツトの読み。

S：定量に用いた泥の重量 mg.

D：1 mg. の供試泥中の固形物量 mg.

底土の固形物の定量：上記のように供試泥 1000 分中の硫化物を算出するために，固形物の定量が必要である。この定量は常法によつて差支えないが，底土は多くの場合均一性を欠くので，精密に 1～2 回の定量を行うより，多少の精度は落しても簡易法で二回以上定量した値の平均が真に近いものと考えられる。依て著者等は次のような簡易法を採用した。先づ薬包紙を ¼ の大さに切り，之で小型のコツプ状の容器を多数つくり，その一つを風袋とし，他はみなこの風袋と一致するように調節する。次に供試泥 2 g.内外を前記の紙製容器にとり秤量した後，100°C. の乾燥器に約 12～15 時間乾燥し，次にデシケーターにて放冷して再び秤量し，固形物を算出する。なお秤量には化学天秤の必要なく，2～5 mg.迄秤量できる調剤天秤で充分である。

III. 實 驗 の 部

1. 硫化物溶液の調製

硫化物の稀薄溶液は比較的不安定であるから，定量法に関する吟味を進めるに当つて，硫化物の標準としてどの形のものを用うべきかにつき予備試験した結果，次のような方法によつて調製した稀薄硫化ソーダ溶液は，10 時間以内では変動が少いので，之を定量法の吟味に使用した。

蒸溜水約 300 cc. を煮沸し，Fig. 2 の A に加え，キツプ装置より水素を通じつつ冷却し充分に酸素を除いておく。別に蒸溜水約 50 cc.を煮沸して酸素を除いたものに，硫化水素を通じて飽和溶液をつくり，この 5 cc. を前記の A に加え，直ちに重炭酸ソーダ約 0.5 g. を混和する。必要な供試液はサイホンによりとり出す。かように調製した硫化物溶液 2 cc. は約 1 cc. 0.01 n 沃度液を消費する。定量法の項に記載した蒸溜法により定量した 22 回の実験値は，蒸溜しないで硫化ソーダ液を醋酸亜鉛液に加え，氷醋酸で弱酸性とした後，0.01 n 沃度液と塩酸とを加えて直接に定量した沃度消費量に比べて，91.0～97.5％，平均 94.2％ ± 1.7％（平均偏差 1.5％）に相当した。蒸溜による値が直接定量値に達しないのは，蒸溜中に硫化水素が酸化分解するか，充分に吸収されないか，或は供試硫化物に多硫化物が含まれているか，いづれかであろう。しかし 4 項で示すように水蒸気蒸溜法の値は炭酸ガス通気法の値と大略一致するので，蒸溜中に高温のため硫化水素が分解するものとは考えられない。

第 2 図

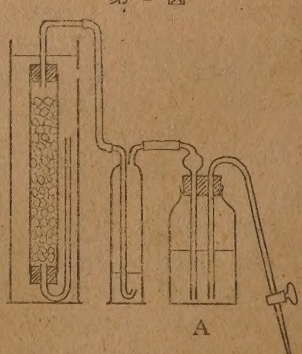


Fig. 2 Showing Reservoir for Sample Sulfide Solution

2. 硫化水素の水蒸氣蒸溜液を沃度液に直接捕集する場合の誤差

吉村氏は STROEDE 氏の研究に倣つて，ケルダール窒素分解フラスコを利用して蒸溜し，リービツヒ冷却管を通した蒸溜液を直接 0.01 n 沃度液に導いて，消費された沃度液から硫化水素量を算出してい

る。著者等も吉村氏と同じ操作を採用し，Fig. 1 A の装置を用いて予備試験を行つたが，一定の定量値がえられなかつたのでその原因を精査した。第一に考えられるのは，蒸溜受器が溜出水によつて温まるために，沃度が散逸するだろうとの疑いである。依て 1 cc. 0.01 n 沃度液及び 15 cc. 水の混合液を 40° に放置し，次に 2 cc. 10 % HCl を加えて滴定し沃度の揮発量を求めたところ，暗所室温に 30 分間放置したものは 2 % であつたが，40° 5 分間放置のものは 29 %，40° 5 分間加温後充分冷却したものは 48 % に達した。更にこの原因が定量結果に及ぼす影響を知るために次の実験を行つた。即ち蒸溜液を 5 %醋酸亜鉛液で先づ捕集し，充分冷却した後，0.01 n 沃度液の消費量を求めたところ，Table 1 に示すように，1〜2%過少の範囲で一定した値を示したのに反し，沃度液で捕集した場合には 4〜10% の誤差を生じた。従て沃度液によつて直接に蒸溜液を捕集することは，実験操作の条件，即ち蒸溜速度，冷却水の温度及び流量等によつて誤差を起しやすいわけであるから，醋酸亜鉛液に捕集する方法を採用した。なお醋酸カドミウムの醋酸溶液を硫化水素の固定液として使用する方法をも試みた結果，醋酸亜鉛の場合と全く同一結果を与えたが，沈澱が酸に比較的難溶なためにこの方法は放棄した。

Table 1 *The Extent of Error in Per Cent of Sulfide Involved in the Absorption of Distilled Hydrogen Sulfide.*

No. of expt.	H_2S absorbed with 0.01 n I_2	H_2S absorbed with zinc acetate
	%	%
1	9.9	1.0
2	10.4	2.0
3	10.4	2.0
4	4.2	2.0
5	4.2	1.0

3. 水蒸氣蒸溜法による硫化水素の溜出速度

Fig. 1 の装置を用いて硫化水素を蒸溜する場合の速度を測定した結果は Table 2 に示したように，溜出速度は著るしく大であり，硫化物の多少に関係なく，一分間に 3〜4 cc. 溜出液がえられる程度では，5 分間で硫化水素の溜出が完了する。ところが従来の硫化物の容量定量法に於ける蒸溜時間は，吉村氏の水蒸気蒸溜操作で一時間，米国の公定法（炭酸ガス通気法）では 1〜4 時間，独乙の水・土・空気の衞生試験所で採用している Mahrzahn 法の変改法では約 40 分を要するので，多数の試料を急速に分析するには不適当である。本微量法によると，供試料の秤量より溜出液の滴定迄を約 10 分間で操作することができ，一時間に少くとも約5回の定量を実施することができる。

Table 2 *The Rate of Distillation of Hydrogen Sulfide.*

Time of distillation	Experiment 1		Experiment 2		
min.	cc. 0.01 n I_2		cc. 0.01 n I_2		
2	0.782	0.945	—	—	—
5	0.125	0	4.90	4.88	4.88
8	0		0	0	0
% Distilled	87.0	91.0	98.0	97.6	97.6

5 分間で蒸溜が完了する条件で供試硫化物液 2 cc. を蒸溜して，0.01 n 沃度液の消費量 A を求め，他方供試液 2 cc. を 10 % 醋酸亜鉛液 5 cc. に加え，醋酸酸性として後 0.01 n 沃度液の消費量 D を求め，A/D × 100 によつて硫化水素の回収率を算出した。その結果は Table 3 に示した通り，92.6 〜98.0 %，平均 94.5 % の回収率を示した。

Table 3 *The Recovery of Sulfide by the Steam-distilling Method.*

No. of estimation	Hydrogen sulfide distilled by steam	Titrated directly on Na sulfide soln.	H_2S recovered
	cc. 0.01 n I_2	cc. 0.01 n I_2	%
1	0.93	0.95	98.0
2	0.89	0.95	93.6
3	0.89	0.94	94.7
4	0.88	0.94	93.6
5	0.88	0.94	93.6
6	0.87	0.94	92.6
7	0.88	0.94	93.6
8	3.92	4.15	95.2
9	3.89	4.01	95.3
		Average	94.5
		Std. devn. ±	1.50

4. 炭酸ガス通氣法による硫化物の定量

水蒸気により硫化水素を溜出する方法では，100°近くで空気と多少接触するために，蒸溜中に酸化分解する恐れがあるから，炭酸ガスにより駆逐する方法について比較研究した。定量装置としては Fig. 3 に示したものを使用した。a に硫化物 2cc. を加え，密栓した後 c より 5％硫酸 3cc. を加え，室温にて数分間炭酸ガスを通じた後，煮沸した湯煎鍋に浸し，更に 15 分間炭酸ガスを通じて試料中の硫化水素を 5cc. の 10％醋酸亜鉛液をいれた吸収管 b に移す。以後は定量法の項に記載したと同様の方法で，0.01n 沃度液の消費量を求め，更に前項に示した方法によつて硫化水素の回収率を算出した。その結果は Table 4 に示したように，91.1～96.0％，平均 93.2％であつて，水蒸気蒸溜法と大同小異である。しかし通気法によると水蒸気蒸溜法に比し吸収液の容量があまり増加しないので，滴定終点は明瞭であるが，定量に多くの時間を要し，また炭酸ガス通気の調節に熟練を必要とする。

第 3 図

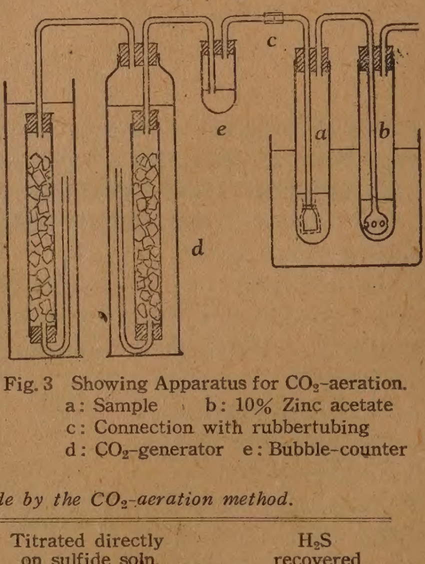


Fig. 3 Showing Apparatus for CO_2-aeration.
a: Sample b: 10% Zinc acetate
c: Connection with rubbertubing
d: CO_2-generator e: Bubble-counter

Table 4 *The Recovery of Sulfide by the CO_2-aeration method.*

No. of expt	Aeration with CO_2	Titrated directly on sulfide soln.	H_2S recovered
	cc. 0.01 n I_2	cc. 0.01 n I_2	%
1	0.83	0.91	91.3
2	0.87	0.91	95.5
3	0.84	0.91	92.3
4	0.84	0.91	92.3
5	0.74	0.79	93.6
6	0.72	0.79	91.1
7	0.41	0.44	93.0
8	0.49	0.51	96.0
9	0.46	0.50	95.8
10	0.40	0.44	90.9
		Average	93.2
		Std. devn. ±	1.87

IV. 総　　括

1. 一回の硫化物の定量を約10分間で完了し得る水蒸気蒸溜法の装置並に定量法について記載した。
2. 水蒸気蒸溜法の結果は炭酸ガス通気法の結果と略々一致する。
3. 硫化水素の水蒸気蒸溜は著者の装置を用うると5分間で完了する。
4. 溜出した硫化水素は沃度で捕集すると，温度の上昇のために沃度の揮発量が増して誤差を招くので，醋酸亜鉛液で捕集すべきである。

本研究の一部は文部省科学研究費によつて遂行できたので，茲に謝意を表する。また故細川栄三郎氏の助力に仰ぐところが多かつたことを特記し，深謝の意を表する。

文　　献

(1) 富山哲夫，山川朝義：日水学.，15，491 (1949).
(2) 土屋靖彦：日水学.，13，113 (1947)；Jap. Jour. Zool.，3，201，259 (1931).
(3) 宮地伝三郎：水産研究誌，23，No. 5 (1928).
(4) YOSHIMURA, S.：Geophys. Mag.，6，315 (1932).
(5) 吉村信吉，和田憲夫：陸水学雑誌，8，68 (1938). Stroede, W.：Z. f. Fisch.，31，345(1933).
(6) 川名　武：水産研究誌，23，395，424，486 (1937).
(7) KIMATA, M.：Bull. Jap. Soc. Scient. Fish.，7，139 (1932).
(8) 岡田光世：日水学.，6，327 (1938).
(9) 清石礼造，富山哲夫：日本海洋学会誌，1，75 (1942).
(10) 清水光夫，倉茂英次郎：気象集誌，12，No. 3 (1933).
(11) 清石礼造，稲葉　俊，富山哲夫：陸水学雑誌，11，137 (1942).
(12) 清石礼造，富山哲夫，小島良夫：日本水産学会年会，1941年4月.
(13) 富山哲夫，稲葉伝三郎，小島良夫，佐々木定雄：同上.
(14) FARNSTEINER. BUTTENBERG und KORN：Leitfaden fuer die chem. Untersuchung von Abwasser, Verlag Oldenburg (1902).
(15) Standard methods of water analysis, p. 168, 8th edition (1936).
(16) 菅原，小穴，小山，半田，森田，山田：水産研究会報，No. 2，26 (1949).
(17) LEHMANN：Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt.，44，241 (1913).
(18) Kleine Mitteilungen fuer die Mitglieder des Vereins fuer Wasser-, Boden-, und Luft-hygiene, S. 60, 8 Jahrgang (1932).
(19) BACH：Gas und Wasserfach，72，154 (1929).
(20) 富山哲夫：日本農芸化学会誌，13，1023 (1937).

海藻の揮發成分に關する化學的研究　第1報
アナアオサ (Ulva pertusa K.) の揮發成分の分割

片山輝久・富山哲夫
（九州大学農学部水産化学第一教室）

Chemical Studies on Volatile Constituents of Sea Weed
1. The Fractionation of the Volatile Constituents of *Ulva pertusa* K.

TERUHISA KATAYAMA and TETUO TOMIYAMA

No volatile compounds except methyl sulfide have been reported so far *Ulva pertusa* K. The following results have been obtained by fractionating various acidic and neutral compounds contained in the steam-distillate of a large quantity of air-dried Ulva.

1. After several preliminary trials, an appropriate method for the separation of volatile compounds in the steam-distillate has been devised and given in diagram 1.

2. The addition compound of methyl sulfide with bromine showing the same melting point as Haas reported, has been obtained from fraction (2) which does not condense at the steam distillation. At least two carbonyl compounds have been isolated as their respective hydrazones from fraction (2).

3. The existence of several carbonyl compounds have also been confirmed in an ethereal portion (fraction 6) recovered from an ethereal extract of the steam-distillate.

4. From a soap fraction (13), obtained after saponifying the ethereal extract freed from free acid with dilute potassium hydroxide, have been isolated palmitic acid and an odorous unsaturated compound which loses its odour on the catalytic hydrogenation using palladium black.

5. Due to a small yield of free acids soluble in the saturated solution of sodium bicarbonate (fraction 7), only an acid yielding p-bromphenacyl ester having m. p. 124-50°C. has been obtained so far.

6. The fraction of neutral compounds (14) gave on fractional distillation two fractions, one yielding 2, 4-dinitrophenyl hydrazone having m. p. 128°C. and the other, an a bromide showing a gradual decomposition between 174° and 190°C.

海藻の揮発成分については，HEILBRON 氏，高岡，安藤両氏，白浜氏等，HAAS 氏，小幡．五十嵐両氏等の研究があるに過ぎない。HEILBRON 氏[1]はヒバマタの一種（*Fucus vesiculosus*）の不鹸化物を研究して，テルペン化合物の存在を推定し，高岡．安藤両氏[2]は忍路産エゾヤハズ（*Dictyoteris devaricata* OKAM.）を水蒸気蒸溜して得た中性油中に，テルペン類の存在を指摘している。また揮発

（昭和25年9月7日受理）

性脂肪酸については，白浜．高橋．多勢三氏[3]はエゾイシゲ（*Pelvetia wrightii* YENDO）のエーテル抽出物を鹸化し，DYER 氏の反応によつて検索した結果，Caprylic acid，Caproic acid が僅かに陽性であつたと報告している。香気成分としては，HAAS 氏[4]は *Polysiphonia fastigiata* が Methyl sulfide を発散することを見出し，更にこの海藻を熱水処理すると発生しないことをも報告してゐる。最近，小幡．五十嵐両氏[5]もまたアオサを用いて追試し Methyl sulfide を分離し，なおこれは特殊な細菌の作用により生成することを確認している。

かように海藻の揮発成分に関する研究は比較的少く，しかも断片的である。この方面の系統的研究は“磯の香”の究明に，また水産食品の香気解明などに寄与するところが多いと考え，本研究に着手した。海藻としては新鮮なアオサが研究室の近傍（博多湾）で多量入手しやすいので，その天日乾燥したものを用いて，数種の揮発成分の分別について研究を開始した。先づ水蒸気蒸溜区分について二三分離法を予備試験した結果，やゝ満足すべき分劃方法が決定できたので，次にその大要を報告する。

實 驗 の 部

I 揮發成分の分離装置並に方法

揮発成分は微量であるから，大量のアオサを水蒸気処理する必要がある。依てコッホの殺菌釜を利用して，Fig. 1 に示すような装置を組立て，ボイラーよりの蒸気を通じて蒸溜した。A は乾燥アオサ 5 Kg. を収容しうる蒸溜罐（コッホ釜）であり，a より生蒸気を吹込む。B 及び D は蒸溜液の受器である。E は冷却器 b 及び d にて凝縮しきれないで散逸する揮発成分を捕集するための洗滌瓶であつて，蒸溜中は絶えず水流ポンプにて弱く吸引する。e は E に水分が入るのを避けるための塩化カルシウム管である。乾燥アオサ 5 Kg. の蒸溜には予備試験の結果，蒸溜を約 4 時間継続し，溜出液約 5 l. を集めれば充分である。

第 1 図

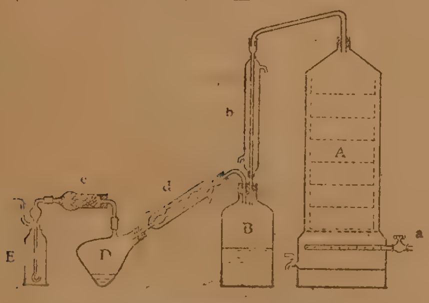
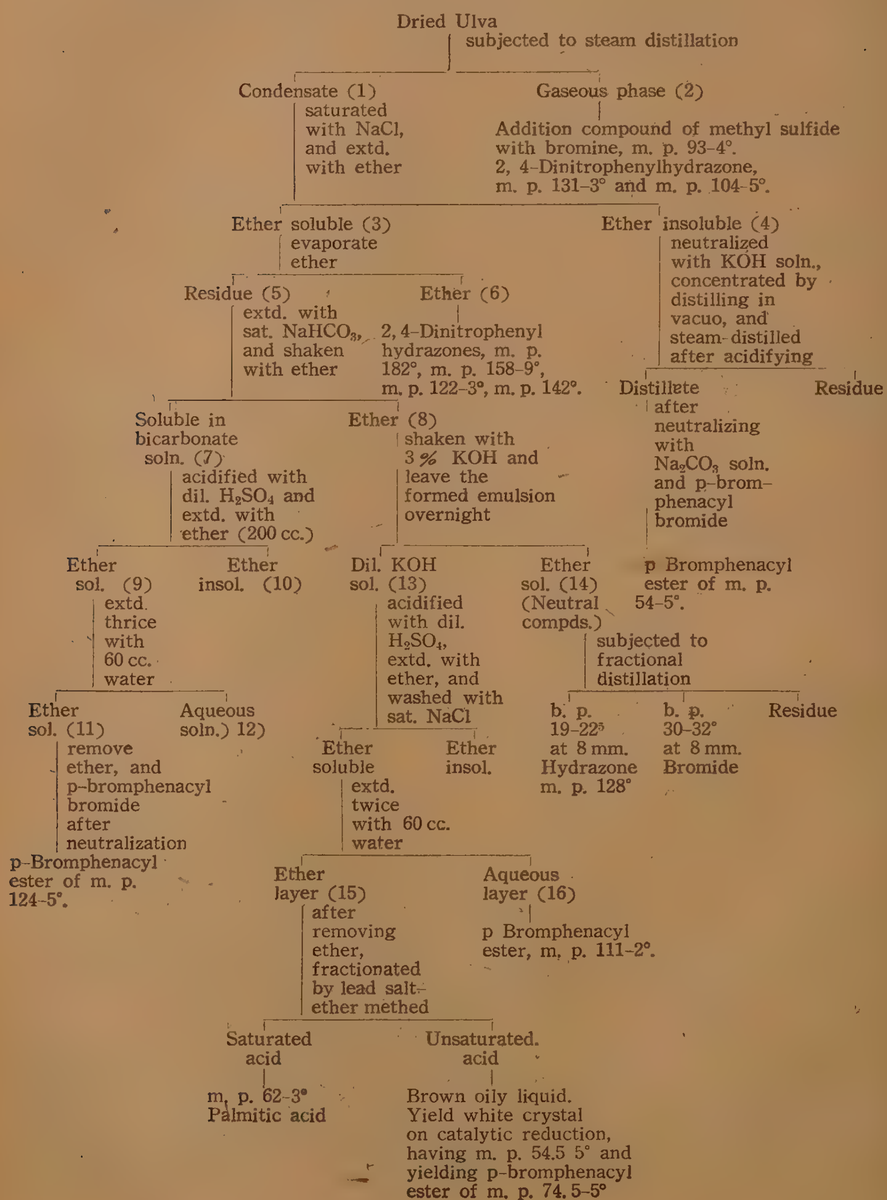


Fig. 1 An Arrangement of Apparatus for Steam Distillation of *Ulva*

揮発成分の分劃法としては，数回の分別実験の結果，1）溜出部分には凝縮し難い成分があること，2）溜出液を中和して減圧濃縮し，しかる後に酸性としエーテル抽出すると，不飽和酸区が殆ど得られなかつたので，この酸はエステル型であつて減圧濃縮中に失われたと思われる等のことが判つたので，Diagram 1 に示したような方法を採用した。即ち水蒸気溜出液を採取する場合に，凝縮し易い水溶区（1）と凝縮し難い気相区（2）とに分ち，気相の成分は二三の吸収剤によつて捕集した。凝縮区は食塩を飽和した後にエーテル可溶部（3）と難溶部（4）とに分別した。エーテル可溶部は注意して常圧でエーテル（6）を回収し，残渣（5）は飽和重炭酸ソーダ液及びエーテルと振盪して遊離酸区（7）とエーテル可溶部（8）とに分けた。エーテル可溶部（8）は更に 3 % 苛性カリで二回充分に振盪してエステルを鹸化し，鹸化部（13）を中性物質を含むエーテル層（14）と分離した。アルカリ溶液は酸性としてエーテルで抽出し，エーテルと水との分配率の差により更に分別し，水に可溶部（16）を除いたエーテル可溶部（15）は鉛塩エーテル法によつて，飽和酸と不飽和酸とに分別した。

Diagram 1. General Scheme for Separation of Volatile Constituents



II　各分劃區より揮發成分の分離

1.　蒸溜気相（2）よりの分離

a.　Methyl sulfide の単離

Fig. 1 の装置で水蒸気蒸溜するに当つて，e 部に塩化カルシウム管をおき，E に臭素の四塩化炭素溶液を入れて，揮発成分を含む気相を通過させると，Methyl sulfide の臭素附加化合物が得られた。これを四塩化炭素より再結すると，HAAS 氏の得たと同一融点 93-4°C. のものが得られた。また E に昇汞の飽和溶液をいれて同様に捕集すると，白色の附加化合物をつくり，水洗後の乾燥結晶は 151—2°C の m. p. を示し，PHILLIPS 氏[6] のえた Methyl sulfide の附加化合物の m. p. 150—1° に近い。この結晶の少量をとり蒸溜水 10cc. を加へ，硫化水素を通じて飽和するとき，黒色の硫化水銀の沈澱を得た。これに醋酸ソーダ少量を加へて，中和し一夜放置後再び醋酸ソーダを加へて中和後，グラスフイルターにて濾過し，水洗後硫化物を秤量した。分析結果は次の如くであつて，Methyl sulfide の存在が確認された。

試　料（g.）	硫化水銀（g.）	試料中の水銀量（%）	$3HgCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$ の水銀の理論値（%）
1.5943	1.1942	64.41	64.63

b.　カーボニル化合物の分離

洗滌瓶 E に 2,4 Dinitrophenylhydrazine のアルコール・硫酸溶液[7] をいれて凝縮しない気相を通過させると，多量の hydrazone が得られた。hydrazone はベンゼン可溶のものを集め，WHITE 氏[8] 及び STRAIN 氏[9] のクロマトグラフ法を参考として分離した。即ち活性アルミナの一部を二時間灼熱して径 1.5 cm., 長さ 20 cm. のガラス管の下部に充塡し，上部は灼熱しない活性アルミナを充す。この両者の割合は，ベンゼンで溶出した時に上部に吸着せられた hydrazone が，灼熱したアルミナに達しない間に，下部の灼熱したアルミナに吸着された hydrazone が溶出されてしまうように加減した。かように，予めアルミナに吸着され易い hydrazone と吸着され難い hydrazone とを分離し，これを別々に灼熱しない活性アルミナで吸着，ベンゼンで展開し，各層を切断し，メタノールで溶出して結晶を析出させた。かくすると，m. p. 104–5°C. と m. p. 131–3° の針状結晶が得られたが，これらの同定は元素分析に付して後報で報告する。

2.　凝縮区（1）よりの分離

A.　エーテル難溶部（4）より酸性物質の分離

エーテル難溶部は稀苛性カリ液で中和し，これを減圧濃縮後，稀硫酸で酸性として水蒸気蒸溜した。溜出液は酸性を示すので，稀炭酸ソーダ液で中和し，JUDEFIND, REID 両氏法[10] によつて p-bromphenacylester とした。m. p. 54–5°C. の結晶がえられ，これは methylethyl acetic acid のそれに相当するが，更に吟味を後報に譲る。

B.　エーテル可溶部（3）よりカーボニル化合物及び酸性物質の分離

a.　エーテル可溶カーボニル化合物の分離

エーテル可溶区（3）よりエーテルを溜去する際に，海藻の特殊な香りがエーテルと共に移行するので，予めエーテルの受器中に 2, 4-Dinitrophenyl hydrazine をいれておいて，この受器中にエーテルを徐々に蒸溜した。溜出エーテルは hydrazine とよく混和してから，エーテル及び過剰の hydrazine を除く。残渣に 96 % エタノールと濃硫酸とを加える BRADY 法[7] によつては結晶状に導き得なかつたが，濃硫酸の代りに濃塩酸を加える ALLEN 法[11] によると，結晶性 hydrazone が得られた。これを前記（1. b 項）のクロマトグラフ法で分別したところ，最も吸着され難いものからは m. p. 182°C. の赤黄色針状結晶及び m. p. 158–9°C. の赤色針状結晶を，比較的吸着され易いものからは m. p. 142°C. の

赤黄色針状結晶及び m. p. 122 3°C. の黄色針状結晶が得られた。これらの m. p. に相当する化合物を，hydrazone の収量の多い順に列挙すると次の通りである。

2, 4-Dinitrophenyl hydrazone のm. p.	アルコールに於ける溶解度	m. p. に相当する化合物
182°	最も難溶	Isobutyraldehyde
158-9°	やゝ可溶	——
122-3°	最も易溶	Isovaleraldehyde
142°	可溶	α-β-Hexenal

これらの同定は元素分析の上，まとめて報告したい。

b. 飽和重炭酸ソーダ可溶区より酸性物質の分離

前項に記載したカーボニル化合物を除いた粗油は，100 Kg. 風乾アオサより約 15 g. あつた。これより遊離酸を除く目的で約 200 cc. のエーテルに溶解し，飽和重曹水約 50 cc. を加えて充分振盪して，可溶物を除き，更に同様の操作を繰返して，可及的に重曹水可溶物[7] を分取した。これを稀硫酸で酸性とし，食塩飽和後約 200 cc. のエーテルによつて可溶物を抽出する。エーテル可溶物は飽和食塩水で洗つた後，脱水し，エーテルを溜去すると，淡黄色の油状物質 1.5 g. を得た。これを水・エーテル間の分配率の差によつて，水溶性脂肪酸を分離しようと試みたが，材料僅少のため，確認するに至らなかつた。エーテル可溶の区分にはカーボニル化合物の存在は認められなかつた。次に p-bromphenacylester に誘導したところ，m. p. 124-5° の針状結晶を得た。この融点に相当する酸は文献には見当らないので，更に吟味中である。

c. 3％苛性カリ可溶の酸性物質の分離

重曹可溶物を除いたエーテル層[8] に 3％苛性カリ液を加えてよく振盪すると，エマルジョンをなすので，一夜透明となるのをまち分液し，更に同様の操作を繰返し，アルカリ可溶部 [13] を分取した。これは稀硫酸にて酸性とし，エーテルにて抽出し，水・エーテル間の分配率の差により比較的水溶性酸区 (16) を分別した。この p-bromphenacylester をつくると，m. p. 111-2°C の白色結晶を与えた。これは l-lactic acid に相当するが，決定は後報に譲る。

エーテル可溶部 (15) よりエーテルを溜去すると，混合酸約 4 g. をえた。これを Varrentrapp の鉛塩エーテル法によつて飽和酸と不飽和酸とに分別した。飽和酸区は 94％エタノールより再結すると，大部分は m. p. 61 2°C. の鱗片状結晶よりなり，純粋なパルミチン酸と混融するも融点の降下を示さなかつた。更にこの結晶の中和価を測定すると，次のような値を示し，パルミチン酸の存在が確認された。収量は 100 Kg. 風乾アオサより 3 g. 得られた。

試料 26.06 mg., 0.0181N アルコール性苛性カリ消費量 5.18 cc., 中和価 210.2
パルミチン酸の中和価 218.6

不飽和酸区分は一種の香気ある黄褐色油状であつて，hydrazone をつくらないので，カーボニル化合物は存在しないと思われる。これを脱水して無水アルコールに溶し，パラヂウム黒を触媒として水素添加すると，香は消失し，白色結晶が得られた。その m. p. は再結を繰り返すも 54.5 5°C. で一定し，p bromphenacylester をつくると，74.5-5°C. の白色結晶がえられ，文献にみられないので未知の酸と思われる。水添したものゝ収量は約 0.7 g. であつた。

d. 中性区分の分離

粗油より重曹可溶区分及びアルカリ可溶区分を除いたエーテル層には中性油が含まれるので，よく水洗して脱水後エーテルを除くと，100 Kg. 風乾アオサより約 7 g. 得られた。分溜すると次のような区分が得られた。

分劃番号	b. p.	気圧	収量	色	香	Phloroglucin-塩酸反応	エーテル不溶 bromide
1	19-22°C.	8 mm.	3 g.	無色	強	−	−
2	30-32°C.	8 mm.	1 g.	黄	強	+	+

No. 1 は BRADY 氏法[7]により hydrazone をつくると，m. p. 128°C. のものを与えた。No. 2 は bromide をつくり，分解温度は 174-190°C. であつた。

總　　括

1. 多量の天日乾燥アナアオサを使用して，揮発成分を効果的に分離検索する方法を決定した。

2. 乾燥アナアオサの水蒸気蒸溜に当つて，凝縮し難い気相からは Methylsulphide の存在と，また 2,4-Dintrophenylhydrazon をつくるカーボニル化合物二種の存在を確認した。

3. エーテル可溶物中には，エーテルと共に溜出するカーボニル化合物四種の存在を確認した。

4. 苛性カリ可溶の酸区分よりは，パルミチン酸，及び不飽和の香強い液状酸性物質を得た。この不飽和酸を水添すると，香気は消失し，m. p. 54.5-5°C. の未知の白色結晶性化合物を与へる。

5. 重炭酸ソーダ可溶の酸性物質として，低級脂肪酸の存在が推定されるが，材料僅少のため同定出来なかつた。たゞ p-bromphenacyl ester として m. p. 124-5°C. のものを得たに過ぎない。

6. 中性区分については，m. p. 128°C. の hydrazone と分解温度 174 190°C. の臭化物を得た。

本研究の一部は文部省の科学研究費によつて遂行したことを附記し，謝意を表する。

文　　献

(1) HEILBRON, I.: J. Chem. Soc., 1572 (1934).
(2) 高岡，安藤：化学と工業，2, 6, 147 (1949).
(3) 白浜，高橋，多勢：日本化学会誌，54, 619 (1933).
(4) HAAS, P.: Biochem. J., 29, 1297 (1935).
(5) 小幡，五十嵐：日本水産学会年会講演 1950年4月).
(6) PHILLIPS, F. C.: J. Amer. Chem. Soc., 23, 250 (1901).
(7) BRADY, O. L.: J. Chem. Soc., 756 (193).
(8) WHITE, J. W.: Analyt. Chem., 90, 726 (1948).
(9) STRAIN, H. H.: J. Amer. Chem. Soc., 57, 758 (1935).
(10) JUDEFIND, W. L., and REID, E. E.: J. Amer. Chem. Soc., 42, 1043 (1920).
(11) ALLEN, C. F. H.: J. Amer. Chem. Soc., 52, 2955 (1930).

電氣漁網の研究（第II報）[1]
——交流・兩波整流・半波整流の刺戟效果——

黑 木 敏 郎
（鹿児島大学 水産学部）

Studies on the Electric Fish-Screen (II)
—on the effects of stimuli by A.C., F.R.C. and H.R.C.—

TOSHIRO KUROKI

The second method to economize the electric power by which fishes shall be electrified or electrocuted is to be found in the studies on the forms of electric waves. To get the clue of the finding, the author compared the effects of stimuli by the three electric currents, or alternative current (A.C.) and full-wave rectifying current (F.R.C.) and half-wave rectifying current (H.R.C.).

The results got are as follows:——

a) To equilize the strength of of stimuli with A.C., from 2 to 4 times electric power is needed in F.R.C., from 1/3 to 2/3 electric power is needed in H.R.C..
These facts mean that in the effects of stimuli not only voltage (V) but also the change of voltage (dV/dt) is important.

b) In the stimuli by R.C., the reaction is more acute. When the anode is set at the head-side and the cathode at the tail-side, than the reverse case.
The difference between the sensibilities by those two settings is more remarkable in small fishes, but it becomes unperceived in large fishes.

c) In small fishes electrifying voltage are low; on the contrary, in big fishes electrocuting voltage are low. These facts suggest us any methods to keep larvae of fishes from the annihilating effects.

〔目　　次〕

I. 序

電力を直接海中に通じて漁法に活用しようとする場合先づ当面するのは使用電力縮減の問題である。筆者は前報[2] に於て周波数即ち刺戟リズムを適当に選ぶことによつて電力を節約しうることを論じた。本報では，電力節減の第二方策として電波形を考察するのに，そのいとぐちを得るため，交流刺戟と整流（直流）刺戟との効果の差を検討せんとするものである。

（昭和25年9月9日受理）

II. 實驗裝置並に資料

電源としては KX 80 整流管を使用せる各種波発生機を用いた。これを第1図に示す。通電はスキッチ（K_1）で約 0.5 秒間づつ約 2 秒の間隔で行い，陰極線オッシログラフとテスターとの両方で電圧を読みつつ実験した。テスターの電圧指示は実效値で現われるから（脚註）正弦波交流ではほぼその最高値に比例するものと見做されるけれども，魚の受感度は必ずしも実效電圧によるとは限らず，むしろ電圧の最高値乃至その時間的変化に左右される所が多いと推察されたので(3)，テスターで指示される電圧と陰極線オッシログラフで見られる電波形の最高値の読みとの関係を check した。その結果を第2図に掲げる。これによつて最高電圧を三種の電流について等しくとれば実效電圧の比は

（交流）：（両波）・（半波）＝ 1 : 1 : 0.5

となることが確認された。以後特に断り書きのない限り感電 “電圧”・麻痺 “電圧” と称するのは “実效電圧” のことであつて最高電圧のことではない。

第 1 図

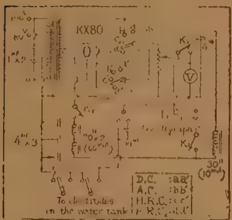


Fig. 1 Wiring illutration of electric source

第 2 図

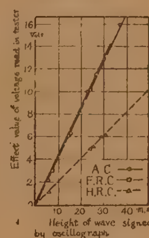


Fig. 2 The check of the relation of effective voltage to max voltage

実験の対象としては体全長 6.8 cm～10.5 cm のフナ *Carassius auratus* を 22 尾（殆ど♂）用いた。水槽は巾 5 cm，長さ 58 cm，水深 6.5 cm であつて，巾方向に向い合せの 8 cm × 58 cm ガラス板部分を除く他は木製である。水の鮮度と水温（15.3°C）とは略々一定に保つよう注意した。

電極は，電流密度が魚体軸と平行に且つ一様な分布を保つように巾 5 cm の銅板を水深一杯に入れ間隔を 58 cm に保つた。魚体の向きで受感度に違いがあると言われているから(4)，魚体の向きに従ひ陰極陽極の切り換えを行い得るようにしてある。Kohlrausch bridge で測つた電極間の抵抗は 5360 Ω であるから用いた水の比抵抗は 3010 Ω cm と算定される。但しこれは魚体（例えば全長 10.4 cm）を入れると電極間抵抗が（5300Ω に）減ることを考慮した計算ではない。

III. 實驗結果

魚を実験水槽に入れて体軸が電流線と平行に位置する時電圧をかけると，電圧上昇に伴つて次の如き感応を示す。

（1） 通電しない時魚は腹を水槽の底に着けて平静な状態で呼吸を行い，各ヒレは任意随時静かに動かして居る。

（2） 極微電圧の電流を通ずると胸ヒレのみをせわしく動かし始めるが他には変化が認められない。

（3） 電圧を微かに上げると水底から腹部を離して，胸ヒレのみならず尾ヒレの先端をも動かすようになる。但しまだ静かである。

（4） 更に電圧を上げると通電した瞬間に，反射的に跳び泳ぐに至る。

（5） 更に電圧を上げると，筋肉強縮状態のまゝで無理に泳ごうとして水槽内を苦しさうに移動する。

（6） 更に電圧を上げると体の自由は全く利かなくなり時たまピクピクと動く。

（7） 更に電圧を上げると仮死状態となり腹を横にして浮いてしまう。

本試験では，“感電” 識別に（4）の状態を採り，“麻痺” の識別に（7）の状態を採用することとした。

〔註〕 交流の電圧・電流の実效値は瞬時値の自乗の平方根，所謂自乗平均平方根であつて，

（最高電圧）＝$\sqrt{2}$ ×（実效電圧）で示される。

第 3 図

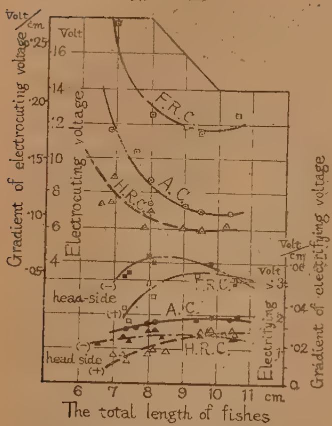


Fig. 3. Votages of electrocuting and electrifying

いろいろな体長について感電電圧と麻痺電圧とを plot すれば第3図のようになる。縦軸にとつた電圧は 5360 Ω の抵抗を有する水槽の両端にかけた電圧の実効値をそのまゝ示すものであり，並記された電位勾配は魚体で電流線が乱されないと仮定したときの長さ 1 cm あたりに掛る実効値電圧を示すものである。この電位勾配に魚体全長を掛けた積即ち吻端より尾端迄に掛る電圧を“体長電圧”と呼び，感電と麻痺とについて体長電圧を縦軸に取り直せば第4図が画かれる。

第3図・第4図より実験結果を綜括すれば次のようになる。

第 4 図

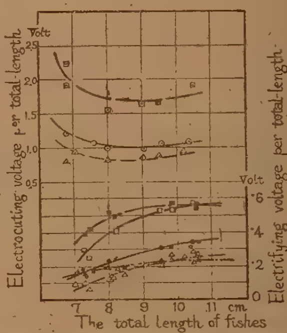


Fig. 4. Electrocuting & electrifying voltage per total length

1. 感電・麻痺の両場合とも必要な最小電圧は両波整流で最大，半波整流で最小を示す。即ち交流に比べて両波整流は 2〜4 倍の電力を必要とし，半波整流では交流の⅓〜⅔ の電力で済むことが判つた。（抵抗一定ならば電力は電圧の自乗に比例する。）
2. 両波・半波の二つの整流（直流）では吻端側に陽極を尾端側に陰極を置いて通電する方がその逆の場合よりも低電圧で感電する。
3. 前項の両場合における感電の利きの差（最小感電圧の差）は魚体全長の小なる側で著しく，体長の大となるに伴ひ感じ，10〜11 cm の体長では殆ど差がなくなる。魚の種類によつてはむしろ逆になるとさえ推察される(5)。
4. 感電については体長の小なるものが敏感であるのに反し，麻痺については体長の大なるものが低電圧で麻痺してしまう。

IV. 結果に對する考察

以上の結果より次のような考察がなされる。

1. 交流に比較して両波整流が所要電力大で，半波整流が所要電力小なる理由としては，電圧（V）とその時間的強まり（dV/dt）との大小が関係して居る結果と考えられる。等しい刺戟効果を得るための三種の電流を模型化して示せば第5図のようになる。図中黒い部分は有効と思はれる電力を，斜線部分は無効と思はれる電力を示す。即ち刺戟に有効な電波形は |dV/dt| の大なるものであつて，且その（+dV/dt）部分と（−dV/dt）部分とは二刺戟として感受される最小時間以上の時間間隔を保つような波形でなければならぬと考へられる。

第 5 図

Current	60〜A.C.	Full w. R.C.	Half w. R.C.
Power ratio	1	2〜4	⅓〜⅔
Effi[illegible]	1	1·4〜2	0·6〜0·8
[illegible]	±1	+1·4〜+2	+1·2〜+1·6
Shape of wave			

Fig. 6. The comparison to two rectifying currents with A.C.

2. 整流（直流）の場合に，吻端側へ陽極をかけるか陰極をかけるかによつて受感度に差が生ずるのは活動電流其の他の生理学的な原因に基くものであろう。それがある体長に達すれば殆ど差がなくな

るというのは，魚に成長特性の反転が生ずるためではなからうか。即ちこの試験の資料としたフナでは体長 10～11cm のあたりで趨光性・趨流性・趨電性等に反転を生じ，電気刺戟の陰陽に関する感受性もこの成長期では釣合いがとれるためではないかと思はれる。この推定と符節を合せる資料(2) を第6図に掲げる。図の横軸には魚体全長 L cm をとり縦軸には吻端より ζ-point 迄の距離 l cm と体長 L cm との比をとつた。見る如く 10～11cm 附近に極大値のある事を知る。

第 6 図

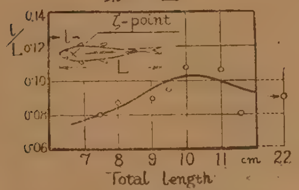


Fig. 6. The relation ot ζ-point to total length.

しかし受感状態を観察すると，刺戟電流が脈動流である限り，特に魚体を陽極へひきつけるとか，又は魚が陽極を避けて陰極へ趨るという如き現象は見受けられない。従つて，陰陽の極を適宜に漁具と組合せて漁獲に活用するという様なことは困難であろう。これは海中で直流を通ずると電極金属の腐蝕が甚しく，到底実用に堪えないという実験結果からも同調される推論である。

3. 体長の短いものは長い魚に比べて電気刺戟に敏感であるのに麻痺に対しては強いという結果は興味のある現象である。過去にもこの現象を肯定するような実験結果(6) が出されて居る。電気漁網の実用化に際しては必ず幼魚保護の条件が考慮されるべきであつて(7)，この見地より上の結果は次のような利点を示唆するものと考へられる。

イ）感電電圧を低くとれば幼魚を排除しつつ成魚を目的範囲へ導入し得る。

ロ）麻痺電圧を低くとれば成魚を麻痺させ得る場合でも幼魚を麻痺せしめるには至らないから幼魚の保護が出来る。

ハ）上の2項は共に，海中電気漁網を活用せんとする場合電力縮減の目的に沿うものであつて，電気漁網の実用化を促進する方途であると謂ひ得る。

V. 結　　び

以上の実験結果並に考察をまとめると——

1. 交流と比べて両波整流では感電・麻痺に大電力を要し，半波整流では小電力で済む。

この結果から，電圧の強さ（V）のみならず，その強まり（dV/dt）も刺戟効果に重要な役割を占めるものと推察される。

2. 魚の吻端側に陽極を置き尾端側に陰極を置く場合と，その逆の場合とで最低の感電電圧に差を生ずる。この差は魚体長のある範囲では殆ど無くなる。この結果は直流自体が電気漁網に関して実用性の薄いことから考へても活用の余地が少いものと思われる。

3. 感電電圧は幼小魚の側で低いのに，麻痺電圧は成魚側で低く出る。これは電気漁網実用化の見地から，幼魚保護の手段を示唆するものとして興味深い結果である。

この研究は文部省科学研究費の交付をうけてなされたものである。終りにのぞみ，電気刺戟に関して終始懇切な御指導を賜つた千葉大学医学部鈴木正夫教授に対して深甚の謝意を表する次第である。

〔註〕

（1） 昭和25年5月27日，日本水産学会　九州支部例会において発表.
（2） 黒木：日本水産学会誌，Vol. 16, No. 4. 昭25.
（3） 鈴木：「刺戟と興奮」，生理学の進歩（I）. 昭25.
（4） 瀬沼：水産学会報告，Vol. 5, No. 2　昭4.
　　F. Scheminzky : Pflügers Arch. f. d. Phys., Bd. 202, S. 200. 1924.
（5） はぜ類〔*Gobius similis*（♂♀各1尾），*G. giurius*（♂）〕の実験では成長度の大きな体長 7～8 で逆の結果を得た。
（6） F. Scheminzky :（4）と同じ。岡田：水産講習所報告，Vol. 24, No. 2. 昭4.
（7） 黒木：日本機械学会誌，未刊.

水産動物肉に關する研究

（第10報）　魚肉の吸水と脱水について

清水　亘・武田一雄

（京都大学農学部水産学教室）

Studies on the muscle of the aquatic animals.

10. Hydration and dehydration of fish muscle

Wataru SIMIDU and Kazuo TAKEDA

The fish muscle increases in weight while it keeps the freshness, by absorbing water when it is cooked in water. And if this heated muscle is soaked in saline water, the increase in weight becomes more intense. The changs seems to be greater when it is cooked in higher temperature. On the other hand, if the temperature reaches to a certain limit, the muscle decreases in weight, while in the former case it increases, owing to the heat coagulation of protein.

As a result of the composition of these opposite actions, a peak appears on the hydrating curve. The peak becomes low more rapidly in accordance with rising of the previous temperature and moves into the lower side of the temperature as the time of pickling extends.

The maximum point of the dehydrating curve lies at near 60° which corresponds with the coagulating point of myogen. And the curve corresponding the coagulating point of myosin doesn't appear. We consider, therefore, that there is only one kind of coagulable protein in fish muscle while it is fresh.

かつて清水(1) は魚肉の脱水率曲線を研究した際，脱水率が負に現われる場合に遭遇した，即ち魚肉を水中で加熱する時，脱水が起るべき豫想に反して逆に吸水して重量の増加が見られる場合があつた。この事実を検討するため実驗を繰り返した。また前に脱水率曲線が階段的に現われることから，魚肉中に数種の凝固性蛋白の存在を推定したが，その解釋に誤謬を発見したので，この機会に併せて訂正する。

實　　驗

活ドジョウの頭及及び内臓を除去し，水洗・水切後一定温度の水槽中に 30 分間浸漬し，魚體重量の加熱前後に於ける差から重量增加量を求め，原重量に対する比を百分率で表はし吸水率とした。その結果を Fig. 1 の曲線 1 に示す。次に加熱を終えた同一魚體を 5 倍量の 1 M食塩水に浸漬して冷蔵庫（5°～7°）に保存し，24, 48 72 96 120, 144 時間後に秤量して吸水率を出し，夫々曲線 2, 3, 4, 5, 6, 7 を得た。

圖に見るように，25° から 52.5° 附近までは加熱によつて魚體重量の增加が起り，それを食塩水に浸漬貯蔵すると更に吸水して益々重量を增加する。そうしてその最高点は，始め 47.5° 附近にあつたものが，食塩

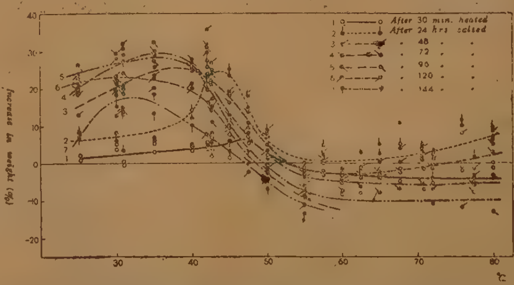


Fig. 1 Showing the hydrating curves of fresh fish muscle which were cooked for 30 min. and were soaked in saline water after cooking.

昭和25年10月 3 日受理

浸漬時間が長くなるに從つて低溫度の方へ漸次移動し，144 時間（6日）目には 32° 附近へ來た。52.5° 附近からは脫水が起つて重量を減少し，60° 附近で停止する。そうしてその重量減少率は食塩水に浸漬した始めは大きくないが，時間が経過するに從つて漸次増大の傾向が見られる。

次に活ドジョウを調理後冷蔵庫（5°〜7°）に 3 日間貯蔵し，鮮度を稍々低下させたものについて同様の試験を行い，Fig 2 の結果を得た。この場合も前と同じようであるが，吸水の山が稍々低く，脫水が低溫度で始まり，且つ脫水率が大きい。

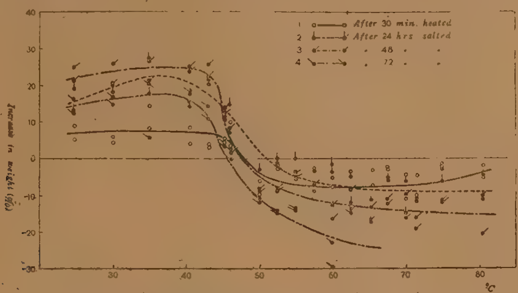


Fig. 2 Showing the hydrating curves of non-fresh muscle operated as Fig. 1.

次に更に，同様に処理した魚を 5 倍量の 1 M 食塩水に浸漬し，冷蔵庫（5°〜7°）に 24 時間貯蔵した後同様の実験を行つた。Fig. 3 にその結果を示す。この場合には塩蔵中に既に吸水して居るために当然の結果として，加熱中及び加熱後の塩漬中に於ける吸水率が小さく，脫水率が大きい。加熱だけでは吸水は全然起らなかつた。このような例は前報でも屢々見られ，恐らく鮮度の低下に依るのであろう。加熱肉を塩漬すれば吸水するが，前 2 例に比べて最高吸水点が低溫度の方へ偏し，例えば Fig. 1 の場合には 32°〜47.5° の間にあつたが，この場合は 25° 以下になつておる。

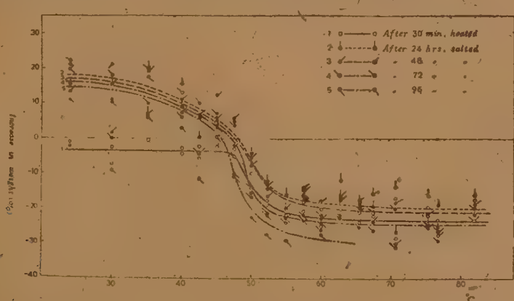


Fig. 3 Showing the hydrating curves of salted muscle.

考　察

新鮮な魚肉は單に加熱するだけで吸水力を生ずる。これは蛋白の分散度の増大或は膠質の構造上の変化を意味する。加熱せる魚肉を食塩水に浸漬すると吸水が一層著しくなるのは，食塩の介在によつて蛋白の分散度が益々増加し，或は膠質学的変化が强化される結果であることは言うまでもない。そうしてこの吸水作用は温度が高いほど大きいように見える。然るに一方温度が高ければ蛋白は熱凝固を起し，

その結果魚肉は脱水して重量を減少する。この2つの相反する作用が合成される時吸水・脱水曲線が形成される。その吸水曲線の山頂は魚肉が新しい時は 47.5° 附近にあるが，塩蔵中に漸次低温度の方へ移り（Fig. 1 及び Fig. 2），塩蔵肉（Fig. 3）では 25° 以下になつた。また山の高さは塩漬の始めは塩漬時間と共に上昇するが，ある時期から漸次下降し，塩蔵肉の場合特に山が低い。それは加熱及び塩蔵によつて蛋白の変性が促進されるからであろう。

この吸水は魚肉の死後強直及び "坐り"[2] と関連すると思われる。それは何れも蛋白の膨化現象と考えられるからである。それはまた温度が高いほど早く起り，早く解消する。

吸水率曲線の谷，即ち脱水率曲線の山は 6 ° 附近で，myogen の凝固終点にほぼ一致する。点が散乱して厳密を欠くけれども，一連の点を辿つて見て大体連續的であり，その線上に階段が現われないのは myosin に相当する蛋白が存在しないからであろう。尤も脱水は FUERTH が記載する myosin の凝固開始温度なる 47° 附近から急激になるけれども，魚肉蛋白の凝固及びそれに伴う脱水は特定温度で起るのではなく，連續した曲線に沿うのであるから，47° 附近から脱水が起つたからとて直ちに myosin の存在を証明する理由にはならず，また myosin の凝固終結温度の 53° 附近でも脱水曲線は尙連續し，60° 附近で始めて終止しておるから，この場合 myosin の存在は立証されない。前報[1]ではこの 60° 附近で終る第1曲線の他に更に高温度で第2の曲線が現われたのを見て，第1曲線は myosin の，第2曲線は myogen の凝固に因るものとしたのは早計であつた。第1曲線は常に 60° 附近に終点をもち，これは明かに myogen の凝固完結温度に近く，myosinの凝固完結温度から遙かに距つておるので，これをmyosin の凝固曲線と考えたのは誤りで，前報の説明を訂正しなければならぬ。

前報の第2曲線を myogen の凝固曲線としたのもまちがいで，これは恐らく血液に由来するalbumin の凝固及び高温度での強い脱水作用によるものであろう。前報に只1例ではあるが，35° 附近で終る脱水曲線があつたが，この温度は FUERTH の所謂可溶性 myogen-fibrin の凝固温度に一致し，これは FUERTH によればmyogen の変性物であるから，試験魚肉の鮮度が低下していたことに原因すると思われる。また前報では大抵の場合 60° 附近に於て脱水率が一時低下しておるが，これは前報でも述べたように，試料が魚肉の切身であつたので，表面の蛋白が急激に凝固温度に接し，皮膜が形成されて内部の水分の脱出を一時妨げたためであろう。本報ではこの特異現象が見られなかつたが，魚皮があつたために表面凝固の影響が除かれたと解せられる。

之を要するに，前報及び本報の実験を通じて言い得ることは，もし魚肉中に myosin が存在するものならば，その凝固完結温度なる 5 ～53° 附近に於て脱水曲線上に階段が出現しなければならぬ筈であるが，前報の，恐らく鮮度の落ちていた場合の1例を除いて，曲線は常に 6 ° 附近までは滑かであり，myosin の存在を証明すべき徴候が見られなかつたことである。これは魚肉蛋白の熱凝固曲線の研究から得た結果[3] と合致する。故に新鮮魚肉の凝固性蛋白は本来1種と見るべきでなかろうか。そうしてこの蛋白は加熱及び塩漬することによつて抱水力を増し，高温度の加熱及び長期貯蔵によつて之を失い，その結果魚肉は吸水し或は脱水する。

（本研究は文部省科学研究費による業績の一部である。）

文　　献

（1） 清 水　亘： 日本水産学会誌，**12**（2），73，1934.

（2） 清 水　亘： 日本水産学会誌，**12**（5），165，1944.

（3） 清 水　亘： 日本水産学会誌，**12**（3），103，1943；清水　亘・宅間　均：日本水産学会誌，**17**（4），103，1951

魚肉蛋白質に關する研究
第二報 Myosinの凝固溫度と其の一測定法

須 山 三 千 三
（東京水産大学）

Studies on the Fish Proteins.
II. Coagulation Temperature of the Myosin and its Viscometrical Determination

MICHIZO SUYAMA

The coagulation temperature of the myosin, isolated and purified from the fresh muscle of carp-fish, is usually determined by the method which measuring the lowest temperature that makes the myosin insoluble in most adequate solution as shown in Table 1. This method is not, however, always suitable because the troubles are not few.

To determining the coagulation temperature easily, the author applied the viscometrical determination by using Ostwald's viscometer, and obtained the curve of relative viscosity plotted against the temperature as shown in Figure 1. First winding point of the curve is indicating the beginning of flocculation of myosin by heat denaturation, and the second is showing the finish of flocculation. This second winding point (45°C) is the coagulation temperature of myosin.

The viscometrical determination was, however, unfited for the salt-free precipitated protein (Figure 2).

通常蛋白質の熱凝固溫度は，蛋白質溶液の一定量を数回の試験管にとり，各々を溫度の異る数個の恒溫水槽中に一定時間浸漬加溫した後，一度冷却し，濾過するか又は遠心分離して，加熱に依り凝固沈澱した蛋白質量が最大に達した溫度で表はして居る。從つて測定法が繁雜であり，種々の操作を行つて居る間に蛋白質の分散狀態も必要以上に变化して，一般に明確な凝固溫度を与へない。

著者はこれを短時間に且つ簡単に測定するため，加熱に依る蛋白質粒子の分散狀態の变化に伴ふ内部摩擦の变化を Ostwald の粘度計によつて測定し，これより蛋白質の凝固溫度を推定して一応の結果を得たので，これを玆に報告する。

實 驗 I 及 び 結 果

使用した myosin 溶液は著者が第一報(1) に於て報告したものと同一の方法で成長した鯉より抽出精製し，1 N 塩化加里溶液に溶解したもので，Ostwald の粘度計は毛細管の直径が正確に 1 mm の普通型のものである。

（昭和25年9月18日受理）

先づ温度による実験誤差を少くし，一回の温度上昇で比粘度の測定を可能ならしめるため，温度調節器と攪拌器のある大型の恒温水槽中に二個の粘度計を立て，夫々の粘度計について予め同一条件で蒸溜水の流過時間を比較測定しておき，一方の粘度計の値を他方の粘度計の値に換算するに必要な係数を求めておく。次に同じ粘度計の一方には myosin の 1 N 塩化加里溶液を，他方には溶媒である 1N 塩化加里溶液を 15 c.c. 宛，気泡の生じない様に注意しながらピペットで注入し，水槽の温度を毎分 1°C の割合で上昇させ，適当な温度間隔毎に同時に両者の流過時間を測定する。一方の粘度計の値に，予め求めておいた係数を乗じて同一粘度計を使用した時の値に換算すれば，これらの値より，二個の粘度計による温度誤差の少い比粘度が求められる。

第 1 図

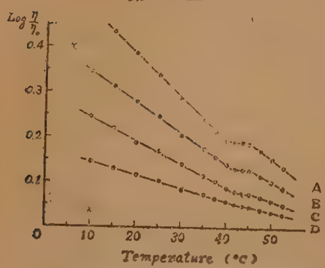


Fig. 1. The logarithms of relative viscosity of myosin solution plotted against the temperature at pH 8.5 (μ=0.5)
Curve A: myosin concentration is 0.285g/100 c.c.
Curve B: myosin concentration is 0.209g/100 c.c.
Curve C: myosin concentration is 0.155/g100 c.c.
Curve D: myosin concentration is 0.103g/100 c.c.

いろいろな濃度の myosin 溶液について，温度と比粘度の関係を求め，それを綜合した結果は第 1 図に示す通りである。

一般に粘度の測定は一定温度に於て行ふのが普通であるが，myosin の様な熱凝固性の蛋白質溶液では，温度を上昇させながら比粘度を測定してゆくと，その比粘度曲線は明らかに二つの曲折点を持つ様になる。第一の曲折が起る温度は蛋白質の濃度に依つて多少異り，濃度が高い程早く起つてゐるが，第二の曲折は，蛋白質濃度の如何に拘らず一様に 45°C 附近に於て起つて居る。然して此の第二の曲折点の温度は myosin の凝固温度を示すものであつて，此の値は v. FUERTH(2) の 44～47°C，HALLIBURTON(3)の 47°C，BATE-SMITH(4) の 45～52°C，森等(5)の 43～47°C と一致又は近似してゐる。

これに対して比較のために，1 N 塩化加里溶液 100 c.c. 中に 0.1506 g. の myosin を含む溶液を 10 c.c. 宛中型試験管にとり，30°C から 53°C までの恒温水槽中に 15 分間宛浸漬加温し，一度冷却した後遠心分離し，凝固沈澱した蛋白質の量を測定して，これより凝固温度を推定せんとした実験の結果は第 1 表の通りである。

Table 1. Effect of the temperature on the solubility of myosin in 1 N potassium chloride solution at pH 8.6.
(Myosin solution (0.1506 g. of protein were dissolved in 100 c.c. of 1 N potassium chloride solution) was used for determination.)

Temperature	grams of myosin pptd. from 100c.c.	Remarks
30.0	0.024	Viscous liquid with opaline color
33.0	0.024	〃
35.0	0.028	〃
37.0	0.031	〃
39.0	0.043	〃
41.0	0.058	〃
43.0	0.082	Solution was turbid
45.0	0.125	Flocculation was occured
47.0	0.136	〃
50.0	0.143	〃
53.0	0.145	〃

即ち温度が上昇するに従つて沈澱する蛋白質の量は次第に増加し，殊に 45°C 附近より急激に増加してゐる。然し其の後に於ても尚多少の増加が見られ，50°C になつても完全な凝固析出が見られない。従つて上表からは単に析出の傾向がうかがはれるだけであつて，明確な凝固温度の推定は困難である。

實驗II及び結果

0.5 N 塩化加里溶液中に既知量だけ溶解してゐる myosin 溶液を作り，その一部は透析に依つて塩化加里を十分に除き，適当に水を加減して元と同じ蛋白質濃度の myosin 懸濁質にし，此の両者について前記と同様の方法で温度に対する比粘度曲線を画くと，其の結果は第 2 図の様になる。

第 2 図

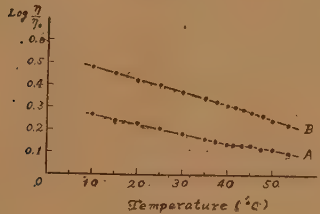


Fig. 2. The logarithms of relative viscosity of myosin solution plotted against the temperature at pH 8.0.
Curve A : 0.198g. of myosin dispersed in 100c.c. of 0.5 N potassium chloride solution.
Curve B : 0.194g. of myosin suspended in 100c.c. of water (U=0.001).

曲線 Aは実験Iの場合と同様であつて，42°C と 45°C とに二つの曲折点があり，第二の曲折点は myosin の凝固温度を示すものであるが，それに対して透析に依つて塩化加里を除く時は myosin 粒子は凝集析出して粗大粒子となるため，同一蛋白質濃度に於ても溶解状態のものよりも見掛上の粘度ははるかに大であるが，其の比粘度曲線には何等曲折点は見当らない。即ちかゝる場合には本法によつて凝固温度を推定することは出来ない。

考　　察

myosin は熱に対して極めて不安定で，抽出中及び抽出後に，次第に其の天然性を失つて変性し，その変性速度は温度の上昇に伴つて急激に増大する。然して蛋白質が変性する時は一般に其の溶解度は減少して析出する。本実験に於ては，熱変性を開始した時期については全く不明であるが，少くとも実験Iの比粘度曲線に於ける第一の曲折が起つた時期と同一であるか又はそれ以前であることは間違いない。然して第一の曲線点は本実験の条件下で熱変性した myosin 粒子が凝集を始めたことを示すものであり，此の凝集開始の温度は温度上昇速度に依つても異るが(6)，図から明らかな様に蛋白質濃度に依つても異り，蛋白質濃度が大きい程低い温度で起つてゐる。これは蛋白質濃度が大きい程，変性粒子の衝突回数が多く，従つて粒子が凝集増大する機会にめぐまれるからであらうと思はれる。然し乍ら蛋白質濃度が異つてゐても，第二の曲折点が一致するのは此の点に於て何れも凝集が完了するからであつて，即ち此の点は myosin の凝固温度を示すものと考へられる。然も，蛋白質濃度に依つて凝固温度が著しく変るとは考へられないから，第一及び第二の曲折点間の指示温度を直ちに凝固温度の範囲であると考へるのは不当であつて，唯単に第二の曲折点の 45°C を以て凝固完了の温度と見るべきであらう。

次に実験IIに於て，透析して塩類を除いた場合には曲折点を持たないことを示したが，これは透析によつて myosin が析出し，加熱前に既に上記の様な凝集を完了してゐるためであらうと考へられる。筋肉の場合の様に myosin が極めて濃厚に存在し，然もゲル態をなしてゐる場合には，たとえ塩類の共存が少くとも明白な凝固現象が見られるが，myosin 濃度が低い場合には，ある程度の塩類が共存しない限り凝固現象は外観的に明らかでない。熱凝固蛋白質がゲル態をなすのは myosin の長い粒子が網目状に構成されるためであると言はれてゐるが(7)，比粘度曲線 B が何等曲折点を持たないことから考へて，透析に依つて折出した myosin はそのまゝ加熱しても，それ以上大きく且つ強固な網目構造を作らないのであらうと思はれる。ちなみに，此の透析に依つて得た析出 myosin を集めて凝固温度以上に加

熱しても，外観的には何等変化しないが，加熱前又は加熱中にこれに少量の中性塩類を投入する時は，急激にゲル化するのが見られる。myosin の完全凝固のためには少量の中性塩類の共存が必要であると言ふ事実(8) (9) と直接関係があるものと思はれる。

本実験は pH 8.0～8.5 に於て行つたものであるが，同じ理由で，等電析出した myosin 懸濁質についても此の方法では凝固温度の推定が出来ない。

文　　献

(1) 須山三千三：日本水産学会誌 **15**, 507, 1949.

(2) v. FUERTH, O.: Arch. exp. Path. u. Pharm., **36**, 231, 1895.

(3) HALLIBURTON, W. D.: J. Physiol., **8**, 132, 1887.

(4) BATE-SMITH, E. C.: J. Soc. Chem. Ind., **54**, 152, 1935.

(5) 森　高次郎・浅川末三：日本水産学会誌 **12**. 67, 1943.

(6) 須山三千三：未発表

(7) FERRY, J. D.: Protin Gels, 1～78. (Advances in Protein Chemistry, Vol. IV, 1948, Academic Press INC., Publishess, New York, N. Y.).

(8) 清　水　亘：蒲鉾 165, 1944, 生活社.

(9) WEBER, H. H.: Biochem. Z., **158**, 441. 1925.

東京灣の貝類死殻の堆積

波　部　忠　重

Deposits of Molluscan Shells in the Tokyo Bay, Japan

TADASHIGE HABE
(Zoological Institute of kyoto University)

The Toko Bay is one of the larger indentations along the Pacific coast of Honshu. The remains of molluscan shells collected from 21 stations in this bay (see fig. 1), consisted of 119 species, viz. 60 pelecypods, 56 gastropods and 3 scaphopods. The dominant species among them were the following 5 species, namely, *Theora lubrica* Gould, *Raeta yokohamensis* Pilsbry, *Alvenius ojianus* (Yokoyama), "*Gingula*" *matusimana* Nomura and *Siphonodentalium isaotakii* n. sp.. While the number of species collected from single station was larger on sandy bottoms of Nakanose and Futtsu areas, the number of speciemens was larger on muddy bottoms of north-east area and decreased toward the south-west area. The distribution of *Theora lubrica* and *Raeta yokohamensis*, which are indicator animals of strong embayment, was thicker in the north-east area than in the south-west. *Alvenius ojianus* was more numerous in the south-east area. These thanatological results seem to indicate that the cline of ecological conditions is from the weak embayment character of the south-west to the stronger of the north-east. Among notable species there were *Pyrunculus tokyoensis* Habe, an endemic species to this bay and *Lucinoma annulata* (Reeve) which are may be a northern relic. *Cylichnatys striata* (Yamakawa) and *Eufenella pupoides* (A. Adams) which are common constituents of the benthos of bays on the southern Pacific coast of Honshu, were not found in this bay. The molluscan remains near the mouth of this bay had the affinity not to the fauna of mouths of bays in southern Japan, but to that of continental shelf bordering Japan, its characteristic species being *Sarepta speciosa* (A. Adams), *Enida japonica* (A. Adams) and *Limopsis tajimae* Sowerby.

東京湾の貝類死殻の堆積は，1948年6月 17・18 両日に亘つて調査した。採集は中央（東海区）水産試験場の東京灣の生産力調査に際して，新知丸（55トン）に便乗を許されて行つた。乗船に就いて便宜を與えられた，花岡資，島津安樹朗，山根謙爾等の関係諸氏及び，原稿を批評していただいた宮地傳三郎教授に感謝する。

東京灣の海況については，既に報告があるので詳述しないが，今回の調査時に於ける海況の一部は第1表に示してある。調査地点数 21 のうち地点 22 以外は富津州－横須賀線以奥にあり，水深は概ね 30m 以浅，中ノ瀬，富津洲附近を除くと底質は泥（M）である。泥溫は湾の東北海区の浅部で高く，西南海区で低くなつているが，前海区は泥溫の季節的変化が著しくて，冬期には後海区よりも低くな

（昭和25年9月29日受理）

東京灣の貝類遺骸の調査表

(1/37m² 採泥; 1948年6月17・18日実施)

Station No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	22
Depth (m.)		6.0	9.5	13.5	14.0	18.0	21.5	20.0	20.0	30.0	22.0	16.0	16.0	25.0	33.0	21.5	18.0	17.0	13.0	16.0	23.0	52.0
Deposits		G.M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	ç.S. Sh	S.Sh	f.S.	f.S.	M	f.S.
Mud temp. (°C)		18.9	18.9	18.6	18.8	18.2	15.9	15.9	16.0	15.6	17.2	18.6	18.0	16.2	15.0	16.8	17.0	18.0	17.7	18.2	16.0	—
Theora lubrica	シヅクガヒ	—	52	178	104	33	69	4	2	5	6	47	34	30	7	7	—	2	—	3	6	—
Raeta yokohamensis	ヨコハマチヨノハナガヒ	—	376	982	285	94	254	19	35	9	18	67	50	36	5	13	—	3	—	8	3	—
Alvenius ojianus	ケシトリガヒ	51	85	356	277	160	516	166	323	78	140	597	1324	247	44	369	—	48	8	191	154	4
Lucinoma annulata	ツキガヒモドキ	—	—	10	—	6	6	—	1	—	—	5	5	—	—	—	—	2	3	6	—	1
Macoma tyokyoensis	ゴキサギ	1	—	2	3	3	—	—	—	—	—	2	1	1	—	—	1	3	—	—	—	—
Pelecypoda number of valves		99	515	1549	672	298	848	189	364	92	164	722	1426	315	56	395	265	267	137	258	165	163
number of species		10	5	13	7	7	6	3	6	3	3	9	10	5	3	8	25	28	26	22	5	24
"Cingulua" matsimana	マツシマツボ	4	112	159	81	117	137	41	104	47	61	132	23	95	22	8	—	—	5	—	3	—
Ringicula doliaris	マメウラシマ	4	28	46	29	5	11	2	—	—	2	11	28	6	2	—	—	—	4	3	—	—
Pyrunculus tokyoensis	トウキヨラシリブトガヒ	—	2	7	—	4	4	1	1	—	1	2	2	—	2	1	1	—	2	—	2	—
Nassarius cnelatus	ハナムシロ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	1	2	—	1	—	—	—	1	—
Mitrella smithi		—	1	2	1	1	—	—	1	—	1	4	5	1	2	1	—	—	—	—	—	—
Gastropoda number of shells		21	166	249	129	146	186	56	107	53	75	181	94	120	40	16	28	14	32	21	10	43
number of species		9	11	16	11	10	7	6	4	5	7	12	16	7	9	6	20	11	15	14	5	22
Siphonodentalium iwaotakii		—	11	132	25	29	55	18	12	5	9	29	50	10	6	9	3	3	5	10	6	—
Scaphopoda number of shells		1	11	132	25	29	55	18	12	5	9	29	50	10	6	9	4	5	9	14	6	1
number of species		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1

る。又川崎―横浜沖に泥温が特に低いところがあつて特異な海況を示す。

今回の調査で採集せられた貝類死殻は二枚貝60種，巻貝 56 種，角貝 3 種，合計 119 種であつた。種類数の多かつたのは中ノ瀬及び富津洲附近の砂底部で，各地点に於いて二枚貝 22～28 種（137～267殻片），巻貝 11～22 種（14～43殻）を得た。しかし，死殻数の多かつたのは湾奥部，特に東北海区の泥底部で，地点 3 では二枚貝 1549 殻片（13種），巻貝 249 殻（16種）であつた。即ち，死殻数と種類数の多少は一致せず，むしろ逆になつている。又同じく泥底部でも湾奥では種類数に比べて死殻数が多い傾向が認められた。この傾向は既に調査した諸内湾と同様である。前述の川崎--横浜沖では死殻数は比較的多いが，死殻の種類相は非常に単純で，その中に含まれる種類数は二枚貝 3 種（地点 7. 9 10, 14），巻貝 4～5 種（地点 8. 9. 21）に過ぎない。



全湾にわたつての死殻の主要構成種は二枚貝類ではシヅクガヒ *Theora lubrica* Gould，ヨコハマチヨノハナガヒ *Raeta yokohamensis* Pilsbry，ケシトリガヒ *Alvenius ojianus* (Yokoyama)，巻貝類ではマツシマツボ "*Cingula*" *matusimana* Nomura，角貝類では *Siphonodentalium isaotakii* n. sp. の 5 種である（1 地点にて 100 個を越えた種類）。その中シヅクガヒとヨコハマチヨノハナガヒの死殻の分布は互によく似ていて，数量は東北海区に多かつた。これに対して，ケシトリガヒはそれ等の海区にも少くはないが，西南海区でも尚殻片数が概ね 100 以上に及び，前記 2 種が往々 10 殻片以下に減少するのと対照的である。他の 2 種は海区による変化は著しくないが，湾奥の東北海区の方に多い傾向を示した。

以上のような二枚貝死殻の分布状態の知見から，東京湾は中強内湾性区の廣い内湾と考えられる。強内湾性海区の指標種イヨスダレ *Paphia undulata* (Born) やヒメカノコアサリ *Veremolpa micra* (Pilsbry) は地点 1 及び 3 に見られたが，湾奥の沿岸近くに限られているようであつた（この調査では沿岸に近い地点が少ない）。即ち強内湾性海区は面積が大きくて浅く，肢脚の少ない内湾では発達しにくいのであるが，西南海区よりも東北海区の方へ内湾性が緩かに強くなつているのは，この湾の潮流，その他の海況とよく一致しているように思える。中弱内湾性海区の指標種マメグルミ *Nucula paulula* A. Adams やミチノシラヲガヒ *Microcirce gordonis* (Yokoyama)（地点 18. 22 に出現）等は非常に少ないか，或は出現していないが，これは富津洲の外側で急に深度を増すため，これ等の貝類に適する生活環境がないためで，地点 22 では既に大陸棚に分布するヒラソデガヒ *Sarepta speciosa* A. Adams，マメシラスナガヒ *Nipponolimopsis nipponica* (Yokoyama)，ハグルマシタダミ *Enida japonica* A. Adbms 等が得られた。かくの如く中弱内湾性海区の貝類に乏しくすぐに大陸棚の貝類分布に移る。

このような貝類死殻の分布相は日本海沿岸の諸内湾のそれに多少似ていて，東京湾には太平洋沿岸の小内湾にない，ケシトリガヒやヒメカノコアサリの分布する海区があるが，強内湾性海区のイヨスダ

採集には 1/37M² の採泥が出来るエックマン型採泥器を用い，以下に示す数價は一回の採泥によつてとれた数である。

し，ヒメカノコアサリの分布する海区が著しくない点では日本海沿岸の諸内湾と異つている。しかし，このような大きい内湾の調査資料に乏しいので，この種内湾の共通性か，或はこの湾の特異性かは明かでない。

東京湾の採集品中に，これまで調査した他の内湾には見られなかつた種，或は少ししか得られなかつた種があつた。一方，他の内湾では普通種であるが，出現しないものもあつた。前者の例として，トウキヨウシリブトガイコガヒ *Pyrunculus tokyoensis* Habe は東京湾内に廣く分布するが，外形の似ている弱内湾性のシリブトカイコガヒ *Pyrunculus phialus* (A. Adams) の対應種と考えられるが，後者の例として，他の内湾に多かつたカミスヂカイコガヒダマシ *Cylichnatys striata* (Yamakawa) が全然出現しない。即ちこの種の生活の場は別の特産種によつて占められているように見える。同様にサナギモツボ *Eufenella pupoides* (A. Adams) はいないがマツシマツボ "*Cingula*" *matusimana* Nomura が著しく多かつた。更にゴキサギガヒ *Macoma tokyoensis* Makiyama はこの湾に於ける著しい種であるが，アハヂチガヒ *Psammacoma awajiensis* (Pilsbry) は見られなかつた。このような分布上の差異に就いては，東京湾がこれまで調査した太平洋岸の諸内湾よりも北方に位置することも併せ考慮せなければならない。尚又，地質時代 (Pleistocene) の或時期にはこの湾は北方に開いていたと信ぜられている。ツキガヒモドキ *Lucinoma annulata* (Reeve), キララガヒ *Acila insignis* Gould, イシカゲガヒ *Clinocardium bulowi* (Rolle) 及び *Siphonodentalium isaotakii* n. sp. は北方系の代表的なもので，岩手縣大船渡湾，北海道函館湾等でもそれ等の種又は近似種が採集せられたが，東京湾にも上記の諸種が見られたことは興味がある。特にツキガヒモドキが湾内の浅所に廣く分布するのは著しい点である。尚，内海性のハナムシロ *Nassarius Coelatus* (A. Adams) も亦浅所にも分布していたが，この巻貝は大阪，鹿児島，七尾の諸内湾が採集せられている。化石種であつた *Mitrella smithi* (Yokoyama) は今回始めて現棲個体が発見せられたが，この湾には少くない。

總　括

1. 東京湾内の 21 地点より採集せられた貝類死殻は二枚貝類 60 種，巻貝類 56 種，角貝類 3 種，合計 119 種である。

2. その中の主要種はシヅクガヒ，ヨコハマチヨノハナガヒ，ケシトリガヒ，マツシマツボ，*Siphonodentalium isaotakii* n. sp. の 5 種である。

3. 種類数は中ノ瀬及び富津洲附近の砂底部に多く，死殻数は東北海区の泥底区に多い。西南海区の泥底区では種類数が著しく少ない。

4 上記の死殻数と種類数及び 5 種の分布から考えて，西南海区より東北海区の方へ内湾性は緩かに強くなつている。

5. 他の内湾に普通に見られるカミスヂカイコガヒダマシやサナギモツボ等が東京湾には出現せず，特産種トウキヨウシリブトカイコガヒやマツシマツボ等がその生活の場を占めている。

6. ツキガヒモドキの如き北方系の種やハナムシロの如き内海性の種類も分布している。

7. 湾口から急に深くなつて大陸棚に廣く分布するヒラソデガヒ，ハグルマシタダミ等が現れ，中弱内湾性貝類の分布区が殆んど発達しない。

文　献

増井哲夫 1943 東京湾の底棲群聚に就いて，日本海洋学会，3 (2)，130—141.
新野 弘 1943 東京湾中ノ瀬の底質，資源科学研究叢書，3，85—96.
川口正雄 1946 東京湾の底棲動物に関する記錄，京大生理生態業績，85，1—7.
島津忠秀・山根諱爾 1948 東京湾の底棲生物に関する研究 (1)，湾内の泥温と底棲生物の季節変化に就いて，水産学会誌，14 (1)，51—55.
東海区水産研究所 1950 東京湾，生産力調査要報，8，1—15.

網絲の單一衝撃に對する強さ

本　田　勝　司
（東京水産大学）

Strength of Netting Cord against a Single-Blow

KATSUJI HONDA

Impact velocity and energy necessary to fracture the netting cord was caluculated when the netting cord was striken by a single-blow.

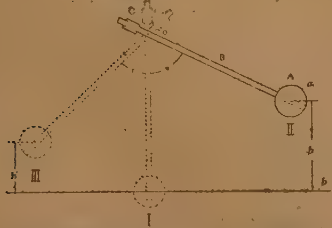
The results are obtained as follows:

1) More energy for fracturing the wetted cord is necessary than the dried.
2) Energy necessary to break down the netting cord increases in accordance with increasing of impact velocity or weight of pendulum.

曩に清水[1]は綿網絲の単一の衝撃に対する強さを研究し，切断に費されるエネルギーは衝撃速度，衝撃を与える物体の重量の如何に拘らず略々一定であることを指摘した。が，田内博士[2]は繰返し衝撃の実験に於て網絲を切断するまでに費されるエネルギーは衝撃速度及び衝撃を与える物体の重量の増すと共に減少する事を指摘した。これから単一の衝撃に於ても切断に費されるエネルギーは衝撃速度及び衝撃を与える物体の重量に関係することを予想するのに難くない。余は此の点を検討する為に，昭和11年4月から昭和19年3月に亘つて水産講習所漁撈科第2学年生徒が漁具材料学実験に於て，綿・ラミー麻・マニラ麻の網絲に就いて，清水が用いた装置で実験した結果を取纏めた。こゝにその結果を報告する。

その実験の要旨は図の如く（第1図参照），先ず a 及び b のチヤツクに適当な長さの試験片（振子が略々Iの位置に来たとき切断される様にする）の両端を取付け，振子を垂直位置から α の角度をなす位置（IIの位置で高さ h）まで引きあげる。そこで振子を離すと，試験片を切断して更に振り上る（IIIの位置で高さh'）。その時の振子が垂直位置となす角 γ を測定した。この場合，衝撃速度（v）及び切断に費されるエネルギー（E）は次の式で与えられる。

第 1 図



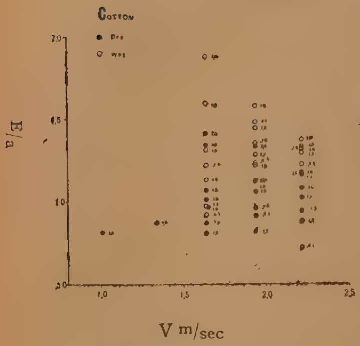
A-B C. 振子 pendulum（A. 加減重錘 changeable weight. B. 桿 arm of pendulum. C. 釣合重り counter of weight). O 廻転軸 axis of rotation a, b. チヤツク chuck.

$$v \fallingdotseq \sqrt{2gh}\sqrt{\frac{1}{1+\frac{I}{W/g\,l^2}}} \qquad E = Wl\,(\cos\gamma - \cos\alpha)$$

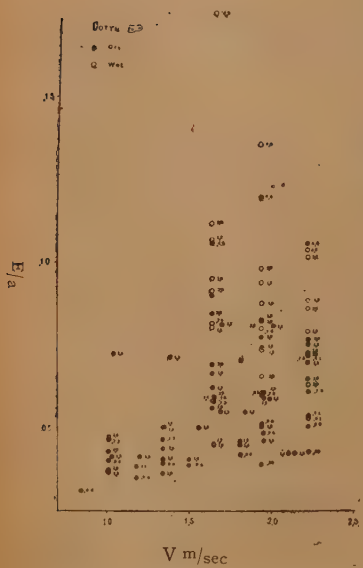
但し g は重力の加速度，Wは振子の重量，Iは振子の回転軸 O の廻りの慣性能率，l は廻転軸と加減重錘の中心と

（昭和25年9月25日受理）

第2図 ノ 1



第2図 ノ 2

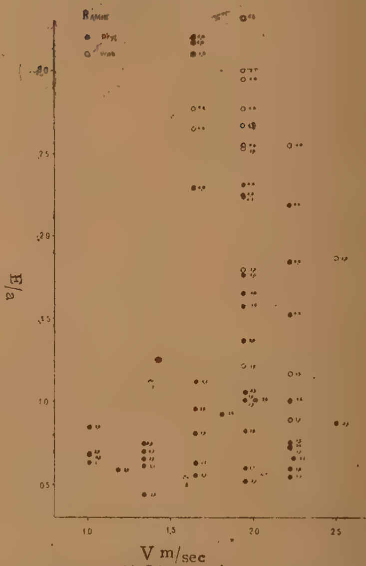


の距離である。

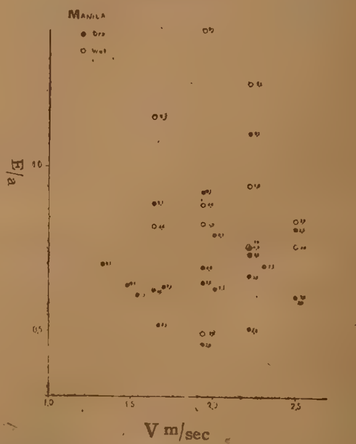
実験の結果*から，上式を用いて W 及び h の各場合に就いて衝撃速度 v 及び切断に費されるエネルギー E を，又これから $\frac{E}{a}$ と $\frac{W}{a}$ を計算し，第2図に v と $\frac{E}{a}$ 及び $\frac{W}{a}$ の関係を図示した。

こゝに a は綿網絲及びラミー網絲にあつては単糸数，マニラ麻網絲にあつては切断面積である。図より $\frac{E}{a}$ は v が大きくなつても W/a が大きくなつても増加することと及び湿つている場合の方が乾いている場合よりも大きいことがわかる。$\frac{E}{a}$ が v と $\frac{W}{a}$ の大きい程大きくなるのは，v と $\frac{W}{a}$ の大きい程衝撃時間が小さい為だとも考えられるが，この点については今後の研究に待つことにする。

第2図 ノ 3



第2図 ノ 4



終りに御校閲を賜つた田内森三郎博士及び御助言を得た三善清旭教授の両氏に深謝する。

（1） 清 水 房 雄：単一衝撃に依る網絲の切断，日本水産学会誌，6（5），1938.
（2） 田内森三郎：網絲の研究 I．衝撃に対する網絲の強さ（I），水産講習所試験報告，23（1），1927.

* 観測及び計算は東京水産大学研究報告に掲載の予定

雑　　録

I　日本農学会が昭和 27 年1月より強化再発足することになり，会則が改正されました。要点は

1. 各学会より千名につき1名の評議員を出して重要会務を議定し
2. 1名宛の運営委員を出して会を運営する
3. 会費は予算の2割を学会に均等割当て，8割を学会会員数に応じて割当負担する（大体会員1名当り5円少々）

II　評議員会（通信）　次の件につき時日のないため，通信により評議員会を行いました（総数 41，返信 30，12 月 19 日）。

1. 日本農学会則改正　　異議なし 29　棄権 1
2. 同　評議員　　田内 18，松江 5，以下略
3. 同　運営委員　　新崎 23，橋本 4，以下略
4. 同　農学賞選衡委員　　西宮 13，田内 7，以下略
5. 本会会則一部改正　　第十二条に「支部長及び本会選出日本農学会評議員は本会の評議員（定員外）とする。」を追加する。異議なし 30

以上により 1〜4 項はアレダーラインの事項を日本農学会に通知，又5項により本会会則一部改正をしました。

III　中国・四国支部の設立

11 月 9 日　中国（岡山・鳥取以西）・四国支部が設立され，支部長に花岡資氏が選出されました。例会は主に広島大水産・内海区水研・第二水講・南海区水研で行う計画です。

IV　評議員変更

中国・四国支部設立に伴い，従来西日本支部選出の評議員の中，富士川滲・花岡資・田中耕之助諸氏は中国・四国支部選出として留任，新田忠雄氏の辞任により，中村広司氏が新たに選出されました。

V　西日本支部例会　9月 22 日（於・京大水産科）

1. 魚肉の「坐り」と溶解度について　　清水　亙・志水　憲
2. 寒天ゲルのクリープについて　　藤田　博・二宮和彦・本間輝武

VI　関東支部例会　11 月 28 日（於・東京水大）

1. 土佐湾産キダイの成長について　　久保伊津男・尾上穣一
2. ソウハチガレイの皮膚増生症について　　保科利一・永山文男
3. 鮮魚介類の汚染検査法に就いて　　関根　隆
4. 魚油の油焼に関する研究　　野口順三九
5. 軟骨魚類の尿素含有量とアムモニヤの生成（第5報）加熱による鮫肉尿素の分解　　須山三千三・徳広　真
6. 北海道産ホッケの魚体調査について　　竹村嘉夫

7. 卵数計測の一方法　同
8. 酸素飽差分布による海中生物の推算について　宇田道隆

VII 西日本支部例会 12月15日（於・京大水産科）
1. 日本及其の近海産コチ科魚類の研究（第1報）　松原喜代松・落合　明
2. 日本産クサウオ科魚類の研究（第1報）　松原喜代松・岩井　保
3. 魚肉蛋白の研究（第1報）塩類溶液中に於ける魚肉蛋白の溶解度（I）
清水　亙・志水　寛

VIII 関東支部例会 12月19日（於・東大水産科）
1. 魚類の行動について，或る方法による日変化の観察　草下孝也
2. 食塩水によるアサリの飼育　松江吉行・板沢靖男
3. 水産動物のビタミンB_{12}含量（第1報）　簗瀬正明
4. れん製品の研究（第2報）れん製品の「足」の強さの一測定法について
松本重一郎・新井とみ子

日本水產學會新着圖書案內 No. 1

Bibligraphia Oceanographica, xix (1946). (1950). (ローマ)
Food Investigation 1948 及び 1949. Dept. Sci. Industr. Res. Org. (英国)
Journal du Conseil. Cons. Perm. Intern. p. l'Expl. Mer, xvii, nos. 1-3. (1950-1951.) (デンマーク)
Pacific Science, iii (nos. 2, 3, 4), iv (nos. 1, 3), v (nos. 1-4)(1951). (ハワイ)
Report on the Fisheries of Scotland 1950. (1951). (スコットランド)
Tidsskrift for Hermetikindustri, xxxvii, nos. 6-11 (1951). (ノルウエー)
World Fisheries Abstracts, ii, nos. 1-5 (1951). (FAO. ローマ)

急　告

昭和27年度大会を4月上旬東京で行います。**申込期日 3月20日**。
講演題目（時間）に必ず要旨（200字以内）添附。

昭和二十六年十二月二十日印刷
昭和二十六年十二月二十五日発行

第十七卷 第五號

本號定價 100 圓（送料別）

編集兼発行者　須藤俊造
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所　日本水產學會
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

振替口座 東京 59529 番

印刷者　金山金次郎
東京都中央区新川一ノ一

印刷所　金山印刷株式會社
東京都中央区新川一ノ一
電話京橋(56) 1585

発賣所　大日本水產會
東京都中央区月島3号地
東海区水產研究所内

